

- 1983р. Перепелиця О.П., Артеменко М.В., Іщенко В.М.
Твердофазний синтез подвійних молібдатів РЗЕ срібла (I).
- 1983г. Перепелиця А.П., Артеменко М.В., Іщенко В.Н.
Твердофазный синтез двойных молибдатов РЗЭ и серебра (I).
- 1983y. Perepelytsya A.P., Artemenko M.V., Ishenko V.N.
Solidphase syntesis of double molybdates r.e.e. and silver (I).

Методом твердофазного синтезу при 700-750 °С одержані подвійні молібдати РЗЕ і срібла (I), визначені параметри елементарних комірок.

Методом твердофазного синтезу при 700-750 °С получені двойные молибдаты РЗЭ и серебра (I), определены параметры элементарных ячеек.

Double molybdates of r.e.e. and silver (I) are prepared by method of solidphase syntesis at 700-750 °C, parameters of elemental cells are determinated.

Ключові слова: подвійні молібдати РЗЕ і срібла (I), твердофазний синтез, параметри комірок.

Ключевые слова: двойных молибдаты РЗЭ и серебра (I), твердофазный синтез, параметры ячеек.

Key words: double molybdates of r.e.e and silver (I), solidphase syntesis, parameters of cells.

ПЕРЕПЕЛИЦА А. П., АРТЕМЕНКО М.В., ИЩЕНКО В. Н

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ РЗЭ
И СЕРЕБРА(I)

Методом твердофазного синтеза при 700-750 °С получены двойные молибдаты РЗЭ и серебра (I), определены параметры их элементарных ячеек.

Двойные молибдаты серебра (I) с редкоземельными элементами представляют научный интерес в связи с тем, что входят в обширную систему соединений общей формулы $MR(EO_4)_2$, М – одновалентный металл, R – трехвалентный металл, E – молибден, вольфрам [1]; на практике они могут найти применение как катализаторы органического синтеза и люминофоры.

Ранее эти соединения были выделены нами из водных растворов [2]. Но так как этому синтезу всегда сопутствует гидролиз, вследствие чего нарушается стехиометрия, их получали повторно твердофазным способом. В качестве исходных веществ брали нитрат серебра, гемитриоксид РЗЭ и триоксид молибдена марки «х.ч.» и «ос.ч.» в стехиометрическом соотношении. Смеси спекали при 400–450 °С в течение 10 ч, а затем при 700–750 °С (15 ч) с четырехкратной промежуточной гомогенизацией.

Полученные соединения исследовали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-0,1, медное излучение), результаты которого представлены в табл. 1.

В большинстве случаев найдено удовлетворительное соответствие между параметрами элементарной ячейки одних и тех же соединений, полученных твердофазным способом и из водных растворов [2], исключение составляет церий-серебряный молибдат, в случае выделения которого из водного раствора параметр $c = 11,77 \text{ \AA}$, а при твердофазном синтезе $c = 11,67 \text{ \AA}$. Повторное получение образца и расчет для него параметров элементарной ячейки исключают ошибку опыта. Отличие в значениях параметра c для $AgCe(MoO_4)_2$ можно связывать с неодинаковым содержанием примеси четырехвалентного церия в составе образцов, полученных различными способами.

Отмеченное несоответствие объясняется тем, что соединение, полученное твердофазным способом, содержит в своем составе больше примеси

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек $AgR(MoO_4)_2$, полученных твердофазным способом

R	Параметры элементарной ячейки			R	Параметры элементарной ячейки		
	$d, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$		$d, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
La	5,35	11,73	336,2	Dy	5,22	11,49	313,4
Ce	5,32	11,77	332,7	Ho	5,21	11,47	311,3
Pr	5,32	11,67	329,9	Y	5,21	11,44	310,5
Nd	5,30	11,65	327,2	Er	5,20	11,44	309,8
Sm	5,26	11,57	321,6	Tm	5,19	11,44	308,0
Eu	5,26	11,53	319,6	Yb	5,19	11,32	305,0
Gd	5,26	11,47	317,0	Lu	5,18	11,36	304,7
Tb	5,24	11,45	314,8				

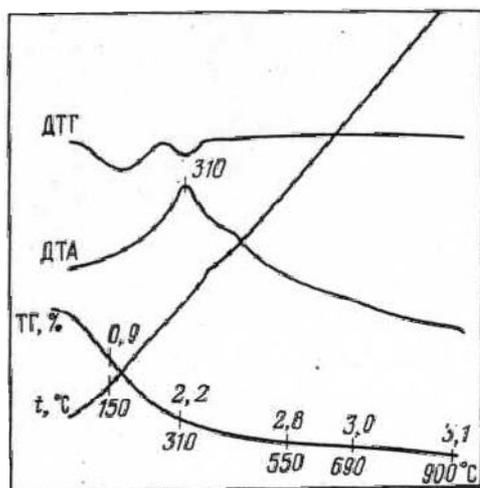
Результаты химического анализа $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Соединение	Найдено, %			Вычислено, %		
	Ag	R	Mo	Ag	R	Mo
$\text{AgY}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2,1\text{H}_2\text{O}$	19,1	13,5	34,5	20,17	13,71	35,86
$\text{AgLa}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$	17,5	22,2	32,5	18,55	23,90	33,01
$\text{AgCe}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17,8	24,2	33,0	18,35	23,84	32,64
$\text{AgPr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$	18,7	20,1	32,3	18,32	20,90	32,59
$\text{AgNd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	17,1	21,4	32,3	18,34	21,46	32,63
$\text{AgSm}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17,9	22,1	33,1	18,44	22,19	32,23
$\text{AgEu}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$	17,0	23,8	31,4	17,96	22,26	31,94
$\text{AgGd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$	17,1	22,5	31,1	17,94	23,09	31,91
$\text{AgTb}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$	16,6	22,7	30,6	17,26	22,49	30,71
$\text{AgDy}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2,1\text{H}_2\text{O}$	16,8	23,4	30,4	17,78	23,84	31,63
$\text{AgHo}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$	17,8	23,6	31,9	17,65	23,95	31,40
$\text{AgEr}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	16,9	24,2	30,7	17,63	24,20	31,37
$\text{AgTm}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$	16,7	24,8	30,3	17,64	24,58	31,39
$\text{AgYb}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$	16,8	25,5	29,7	17,17	24,55	30,53
$\text{AgLa}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	16,1	24,4	29,7	16,511	23,90	29,38

четырёхвалентного церия, чем соединение, осажденное из водного раствора. Это вызвано тем, что в процессе твердофазного синтеза о данной методике нитрат серебра разлагается с выделением двуокси азота, а последняя частично окисляет трехвалентный церий до четырехвалентного.

В общем случае незначительное отличие в параметре s для одноименных соединений $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$, полученных двумя различными способами, следует связывать с отклонением от строгой стехиометрии соединений, выделенных из водного раствора (табл. 2).

Принимая во внимание результаты химического анализа, следует считать более точными параметры элементарных ячеек соединений, полученных твердофазным методом.



Дериватограмма двойного молибдата серебра и гольмия, полученного из водного раствора (навеска 0,307 г, ТГ-50, ДТГ-1/5, ДТА-1/5, запись произведена при скорости нагревания 10 град/мин, материал тигля - платина)

В пользу утверждения, что $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ имеют нестехиометрический состав, свидетельствуют их дериватограммы. В качестве примера на рисунке представлена дериватограмма $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$, где на кривой ТГ заметна потеря массы не только до 310 °С, но и выше (в интервале 310 – 900 °С потеря массы составляет 0,9%), что связано, повидимому, с отщеплением ОН-групп. Соединение, как видно по ДТГ, теряет адсорбированную воду в интервале 50 – 150 °С. Размытый экзоэффект с максимумом при 310 °С, по данным рентгенофазового анализа, не связан с полиморфным превращением и объясняется спеканием образца.

Для изученных двойных молибдатов серебра с РЗЭ полиморфизм не обнаружен, независимо от способа их получения. Все соединения кристаллизуются в структурном типе шеелита, известного для литиевых и натриевых солей аналогичного состава. Причину этого следует усматривать в близости значений радиусов ионов натрия и серебра (по Шеннону и Превитту, радиус натрия равен 1,16 Å, серебра — 1,30 Å, калия — 1,51 Å). Что касается объяснения изоструктурности этих соединений соответствующим натриевым солям, с точки зрения величины поляризуемости ионов натрия (0,41), калия (1,33), серебра (2,4), то в данном случае этот подход не является результативным, так как поляризуемость ионов натрия и серебра значительно отличается. Однако это не исключает возможности получения для $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$ модификаций, изоструктурных калиевым соединениям такого же состава. Наоборот, меньшее значение радиуса иона серебра (I) и большее, чем у калия, значение его поляризуемости, может служить прямой предпосылкой для синтеза таких модификаций при высоких давлениях.

Настоящая работа подтверждает, что основную роль в формировании структурного типа шеелита для $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$ играет размерный фактор ионов.

Литература

1. Клевцов П. В., Клевцова Р. Ф. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, № 3, с. 419.
2. Голуб А. М., Перепелица А. П., Слободяник Н. С., Попель П. П. Ж. неорган. химии, 1976, т. 21, № 4, с. 1142.

Киевский технологический институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию
20.05.1982

Надійшла _____ 2013р Перепелица А.П., Артеменко М.В., Ищенко В.Н.
Журнал прикладной химии. 1983. Т. 28. № 8. с. 1981-1983.

Перепелица А.П., Артеменко М.В., Ищенко В.Н.